

تقييم جودة البولي إيثلين (PE) والبولي بروبلين (PP) الخام والمعاد تدويرها من خلال قياس معدل التدفق والانصهار

فـــؤاد عبد الله جهان – أستاذ مساعد
المعهد العالي للعلوم والتقنية / مصراتة – ليبيا
قسم التقنيات الكيميائية
Email: foad.jhan@gmail.com

عثمان المجدوب السوسي – محاضر مساعد
كلية العلوم التقنية / مصراتة – ليبيا
القسم العام
Email: otmanelsusi@gmail.com

الملخص

هدفت هذه الدراسة إلى تقييم جودة عينات من البولي إيثلين (PE) والبولي بروبلين (PP) الخام والمواد المعاد تدويرها منهما بنسب مختلفة باستخدام جهاز معدل التدفق والانصهار (MFR) وفقا للمعايير الدولية (ASTM) و (ISO) للمادة الخام. ومعرفة مدى جودة المادة المستخدمة في الصناعات البلاستيكية المختلفة. تم اختبار سبع عينات من بوليمرات خام وممزوجة مع نسب مختلفة من كساراتها وأجري عليها اختبار معدل التدفق والانصهار في مختبر مصنع مصراته للأنابيب، ومن خلال النتائج تبين أن المواد المصنعة من العينات الخام أفضل من حيث جودة المنتج من المواد المصنعة من عينات معاد تدويرها، وذلك لأن الأخيرة تم إعادة تدويرها أكثر من مرة الأمر الذي أثر سلباً على نتائج المواد المصنعة. كما لوحظ أن المادة الخام لها معدل تدفق أقل من المادة المعاد تدويرها.

الكلمات المفتاحية: البولي إيثلين، البولي بروبلين، إعادة التدوير، معدل التدفق والانصهار، جودة البوليمر.

Abstract

This study aimed to evaluate the quality of raw polyethylene (PE) and polypropylene (PP) samples along with their recycled counterparts at different blending ratios using Melt Flow Rate (MFR) testing equipment, in accordance with international ASTM and ISO standards for virgin materials. The research assessed the suitability of these materials for various plastic industry applications. Seven samples of virgin polymers mixed with varying percentages of their recycled fractions were tested for flow and melting rates at the Misurata Pipe Factory laboratory. Key findings revealed that products manufactured from virgin material samples demonstrated superior quality compared to those made from recycled samples. This quality degradation in recycled materials was attributed to multiple processing cycles during recycling. Notably, the study observed that virgin materials exhibited a lower flow rate than their recycled counterparts.

Keywords: Polyethylene, Polypropylene, Recycling, Melt Flow Rate, Polymer Quality.

1- المقدمـــــة

لإعادة تدوير البلاستك أهمية بالغة ودور مهم في الحد من نفاذ المصادر وتحقيق التنمية المستدامة، وذلك بتأمين المواد الأولية من استغلال المخلفات وكل نوع من أنواع البلاستيك يخضع لدراسة مدى احتياجات المستهلك لهذا النوع وبالتالي يخضع للعديد من الإختبارات[1] . يعتبر المزج أحد أكثر الأساليب المستخدمة على نطاق واسع لتعديل راتنجات البوليمر، ويعد المزج الفيزيائي هو أحد هذه التقنيات التي تؤثر بشكل كبير على الخواص الميكانيكية للبوليمر[2]. لقد نجحت اليابان في عام (2010م) في إعادة تدوير72% من القوارير المصنوعة من ترفتاليت البولي إيثلين (PET) لتحويلها إلى ألياف من البولستر وذلك بتأمين المواد الأولية من استغلال المخلفات [3]. تنخفض الخصائص الفيزيائية للبوليمرات مع زيادة عدد مراحل إعادة التدوير، والتي هي نتيجة لتدهورها وتقليل سلسلة البوليمر الخاصة بهم، وبتالي يكون التحلل أكثر وضوحا في حالة البوليمر المعاد تدويره، بسبب معالجته السابقة. إن التأثير السلبي للتدهور يؤثر بالفعل على الاتجاه المحوري لألياف البوليمر الجزيئية، كما أنه يؤثر على تجانس الخواص الميكانيكية للألياف البوليميرية [4].[5]. تختلف السلاسل البوليميرية في أطوالها وعدد الوحدات التركيبية فيها، حيث أن طول هذه السلاسل يعتمد على اعتبارات إحصائية فنجد في نفس البوليمر سلاسل طويلة جداً عالية الوزن الجزيئي وسلاسل أخرى قصيرة منخفضة الوزن الجزيئي، وتتدرج بين هذين الحدين السلاسل الأخرى، فكلما ازدادت درجة البلمرة لأي بوليمر كلما دل ذلك على أن وزنه الجزيئي كبير [6]. يعتبر البولي إيثلين أكثر صلابة من البولي بروبلين وأقل مقاومة للمواد الكيميائية منه ويعتبر شفاف بينما البولي بروبلين غير شفاف [7]. الطبيعة شبه البلورية للبولي إيثلين تجعله أحد أكثر البوليمرات استخدامًا في جميع أنحاء العالم [8]. يعتبر البولي بروبلين والبولي إيثلين من البوليمرات البلاستيكية الصلدة الغير قابلة للتحلل، يمكن أن يستغرق تكسيرهما بالإجهاد وقتًا طويلاً وكثافة طاقة تماسكهما عالية نسبيا، وتستخدم على نطاق واسع في التطبيقات الصناعية [9] .[10].تم إعادة تشكيل الحُبيبات إلى منتجات جديدة من البوليمر المنخفض الكثافة، وعادةً يتم إضافة نسبة قليلة من مادته الخام للخلائط أثناء عملية التصنيع لتحسين جودة المنتجات الجديدة منه [11]. في ظل نفس ظروف المعالجة يتأثر تبلور البوليمر بالوزن الجزيئي وهيكل السلسلة، فيزداد تبلوره مع زيادة الوزن الجزيئي [12]. لا تنصهر البوليمرات عند درجة حرارة واحدة محددة مثل المركبات العادية ذات الوزن الجزيئي الصغير ولاكن تتم عملية الانصهار على مدى قصير من درجات الحرارة. إن درجة الانصهار تزداد بوجود الأواصر الهيدروجينية أو المجاميع المستقطبة، فيلاحظ أن درجة انصهار البولي إيثلين الخطي الذي يحتوي فقط على قوى بين السلاسل من نوع القوى الانتشارية تبلغ 135درجة مئوية، بينما درجة انصهار البولي بروبلين الذي يحتوي على قوى الحث والانتشار تبلغ 176درجة مئوية [1].

2- المواد وطرق العمل

تم اختيار سبع عينات من بوليمرات خام وممزوجة مع نسب مختلفة من كساراتها (المعاد تدويرها) والموضحة في الأشكال من رقم (1 الى 7)، وأجري عليها اختبار معدل التدفق والانصهار وكانت العينات على النحو التالي:



الشكل (1) يوضح العينة الأولى والتي تحتوي على [(38%) من خام PEHD 5208 و (62%) من كسار هذا الخام معاد تدويره مرة واحدة]



الشكل (2) يوضح العينة الثانية والتي تحتوي على [(50%) من خام PP 110H2E و (50%) من كسار هذا الخام معاد تدويره مرتان]



الشكل (3) يوضح العينة الثالثة والتي تحتوي على [(100%) من كسار خام PEHD معاد تدويره مرة واحدة]



الشكل (4) يوضح العينة الرابعة والتي تحتوي على [(40%) من خام PP 110H2E و (60%) من خام PP H4120]



الشكل (5) يوضح العينة الخامسة والتي تحتوي على [(25%) من خام PE LLD 218WJ و (25%) من كسار هذا الخام المعاد تدويره مرة واحدة و (25%) من خام PEHD 5208 و(25%) من كسار هذا الخام المعاد تدويره مرة واحدة]



الشكل (6) يوضح العينة السادسة والتي تحتوي على [100% من خام PEHD]



الشكل(7) يوضح العينة السابعة والتي تحتوي على [100% من خام PP 110H2E]

وفي الجانب العملي من دراستنا هذه تطرقنا إلى أحد هذه الاختبارات ألا وهو اختبار معدل التدفق والانصهار حيث تم إجراء مقارنة بين معدلات التدفق للمواد الخام والمخلوطة مع أنواع أخرى من كسارات (معاد تدويرها) لهذه المواد.

إن الجهاز المستخدم في هذا الاختبار هو جهاز قياس معدل التدفق والانصهار **(MFR)** كما هو موضح في الشكل رقم (8) وهو جهاز من شركة **DEEPAK POLYPLAST** والبلد المصنع له دولة الهند. يمكن اعتبار جهاز معدل التدفق والانصهار كمقياس حرارة بسيط يعمل في ظروف القص المنخفض. على الرغم من أن ضغوط القص المطبقة ومعدلات القص الناتجة أقل بكثير من تلك المستخدمة في معظم عمليات التصنيع، فإن النتائج التي تم الحصول عليها توفر مؤشرًا مفيدًا للسهولة النسبية التي ستتدفق بها العينات المختلفة عند تصنيعها. صمم الجهاز لقياس معدل التدفق والانصهار بدقة أكبر طبقا للمواصفات المنصوص عليها في مختلف المعايير الوطنية والدولية **(ASTMD 1238 Method A&B, ISO 1133)** وفقا لأحدث التحديثات في المواصفة القياسية (MFR) ثم تطبيق معايير الاختبارات التي تراعي حساسية المواد لتاريخها الحراري [13].

يقيس اختبار مؤشر التدفق الانصهار معدل سريان مادة البوليمر الحرارية من خلال فتحة ذات طول وقطر محددين في ظل ظروف درجة الحرارة والضغط المحددة. يُعرّف مؤشر التدفق والانصهار بأنه معدل بثق الراتنج المصهور تحت درجة حرارة وضغط محددين من خلال حجم محدد للقالب (2.09 مم) في 10 دقائق. يتم التعبير عنه بالجرام / 10 دقائق، يستخدم جهاز MFR لقياس معدل تدفق البوليمرات المختلفة، كما تساعد القيم المتولدة على تمييز درجات البوليمرات المختلفة. وبسبب حقيقة

أن المواد البلاستيكية نادرًا ما يتم تصنيعها دون دمج إضافات، الأمر الذي يؤثر على خصائص معالجة المواد مثل الاستقرار والقدرة على التدفق.



شكل (8) يوضح جهاز قياس معدل التدفق والانصهار

3- خطوات العمل

1. تشغيل الجهاز عند درجة حرارة 190 درجة مئوية وتركه لمدة حتى يصل إلى درجة الحرارة المطلوبة مع مراعاة تنظيف الجهاز من الداخل جيدا للحصول على النتائج المطلوبة.
2. باستخدام اداة خاصة تضاف العينات إلى الجهاز من خلال الفتحة الموجودة في أعلى الجهاز.
3. يوضع ثقل بوزن 5 كيلو جرام فوق المكبس أعلى الجهاز وذلك حسب المواصفات العالمية.
4. انتظار فترة زمنية معينة تقدر بحولي 4 دقائق من المؤشر الزمني الموضح على الجهاز.
5. تقطع العينة الخارجة بسكين مخصص لقطع العينات.
6. يتم تكرار الخطوتين السابقتين (5,4) ثلاث مرات لضمان الحصول على قراءة صحيحة وجيدة من الاختبار.
7. تتعرض العينات المقطوعة لاختبارات خارجية (الفحص الظاهري) من ناحية الملمس والالتواء.
8. يتم وزن العينات باستخدام ميزان حساس تصل دقة حساسيته حتى 0.001 جرام.
9. تم أخذ متوسط أوزن العينات وضربها في زمن قدره (10 دقائق) حسب المواصفات.

4- النتائج والمناقشـــــــــــة

نتائج قراءات العينات: طبقا لخطوات العمل السابقة تم الحصول على قراءات لثلاثة قطع من كل عينة من العينات التي تم اجراء اختبار(MFR) عليها وكانت النتائج كما هو موضح بالجدول رقم (1) التالي:

***الجدول* (1) يوضح قراءات أوزان القطاعات لعينات خلائط البوليمر من جهاز MFR**

رقم القطاع	العينة الأولى بـ (g)	العينة الثانية بـ (g)	العينة الثالثة بـ (g)	العينة الرابعة بـ (g)	العينة الخامسة بـ (g)	العينة السادسة بـ (g)	العينة السابعة بـ (g)
1	0.621	2.099	0.295	2.131	0.779	0.120	2.300
2	0.624	2.110	0.297	2.130	0.791	0.120	2.300
3	0.622	2.105	0.298	2.133	0.788	0.120	2.300

وكان متوسط قراءات العينات المستخدمة على النحو التالي:

1. العينة الأولـــى: $\frac{0.622+0.624+0.621}{3} = 0.622$ **g**
2. العينة الثانيـــة: $\frac{2.105+2.110+2.099}{3} = 2.104$ **g**

وهكذا بالنسبة لباقي العينات الخمسة الأخرى. وكانت نتائج متوسط قراءات أوزان العينات كما هو موضح بالجدول رقم (2) التالي:

***الجدول* (2) يوضح متوسط قراءات أوزان العينات المستخدمة**

متوسط قراءة العينة الأولى بـ(g)	متوسط قراءة العينة الثانية بـ(g)	متوسط قراءة العينة الثالثة بـ(g)	متوسط قراءة العينة الرابعة بـ(g)	متوسط قراءة العينة الخامسة بـ(g)	متوسط قراءة العينة السادسة بـ(g)	متوسط قراءة العينة السابعة بـ(g)
0.622	2.104	0.297	2.131	0.786	0.120	2.300

ومن خلال المعادلة التالية:

$$\frac{\text{متوسط القراءة للعينة الأولى}}{4} * 10 = 1.555 \text{ g/min}$$

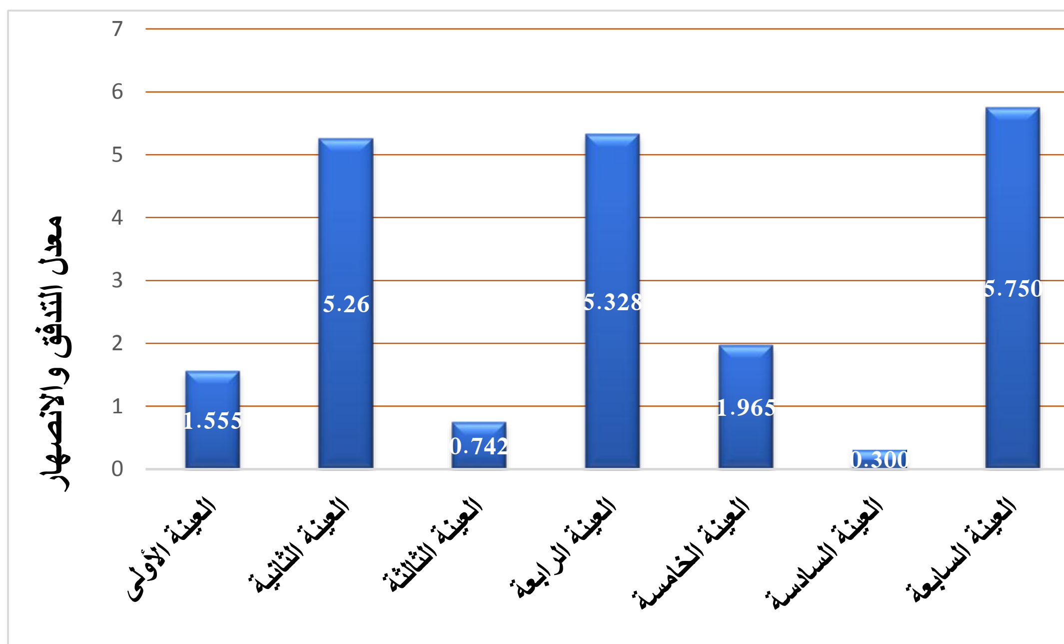
$$\frac{\text{متوسط القراءة للعينة الثانية}}{4} * 10 = 5.260 \text{ g/min}$$

وهكذا بالنسبة لباقي العينات الخمسة الأخرى. وكانت قيم معدل التدفق والانصهار كما هو موضح بالجدول رقم (3) والشكل رقم (9) التاليين:

الجدول (3) يوضح نتائج معدل التدفق والانصهار للعينات المستخدمة

معدل التدفق للعينة الأولى (g/min)	معدل التدفق للعينة الثانية (g/min)	معدل التدفق للعينة الثالثة (g/min)	معدل التدفق للعينة الرابعة (g/min)	معدل التدفق للعينة الخامسة (g/min)	معدل التدفق للعينة السادسة (g/min)	معدل التدفق للعينة السابعة (g/min)
1.555	5.260	0.742	5.328	1.965	0.300	5.750

شكل (9) يوضح مخطط معدل التدفق والانصهار للعينات المستخدمة



تتوافق هذه النتائج مع ما أكدته دراسة سابقة حيث وجدت علاقة عكسية بين عدد دورات إعادة التدوير وقيمة (MFR) بسبب انخفاض الوزن الجزيئي [14] .

5 - مناقشة النتائج

أظهرت النتائج تحسُّنًا ملحوظًا في خصائص العينات المصنعة من المادة الخام مقارنةً بتلك المُعاد تدويرها. فقد لوحظ أن العينات المُعاد تدويرها تتدفق بسرعة أعلى عبر فتحة الصندوق مقارنةً بالعينات الخام، مما يشير إلى اختلاف في لزوجة الانصهار وسلوك التدفق. بالإضافة إلى ذلك، تميزت العينات الخام بملمس ناعم وسطح أكثر تجانسًا، في حين ظهرت العينات المُعاد تدويرها ذات سطح خشن وتوزيع غير متجانس للجزيئات.

أثناء اختبار الالتواء، أظهرت العينات الخام مقاومة أعلى للتشوه والكسر، بينما تعرضت العينات المُعاد تدويرها لتشوهات واضحة وضعف في المتانة. ويعزى هذا الاختلاف إلى أن عملية إعادة التدوير المتكررة تؤدي إلى تدهور في البنية الجزيئية للبوليمر، مما يقلل من تماسكها الميكانيكي. كما أن معدل انصهار العينات الخام كان أبطأ، مما أدى إلى تدفق أكثر انتظامًا، في حين أن العينات المُعاد تدويرها انصهرت بسرعة أكبر، مما تسبب في تدفق غير منتظم وعشوائي.

من الواضح أن جودة المنتجات المصنوعة من المادة الخام تفوق تلك المُعاد تدويرها، ويعود ذلك إلى التدهور التدريجي في الخصائص الفيزيائية والميكانيكية مع كل دورة إعادة تدوير. ومع ذلك، يمكن تحسين جودة المواد المُعاد تدويرها بإضافة نسب محددة من المادة الخام أو باستخدام مضافات كيميائية مثل مثبتات البوليمر لتعويض فقدان الخصائص [15].

6 - الاستنتاجات

بناءً على النتائج المُستخلصة، يمكن استنتاج أن البولي إيثيلين يتميز بمعدل تدفق منخفض مقارنةً بالبولي بروبيلين، الذي يظهر معدل تدفق أعلى. كما تبين أن العينات الخام تمتلك معدل تدفق أقل من العينات المُعاد تدويرها، مما يؤكد تأثير عمليات إعادة التدوير على سلوك الانصهار واللزوجة.

تفقد المواد المُعاد تدويرها بعض خصائصها الميكانيكية والفيزيائية مع تكرار عمليات التدوير، مما قد يحد من استخدامها في تطبيقات تتطلب متانة عالية. وتشير الدراسات الحديثة إلى أن تبني مبادئ الاقتصاد الدائري يتطلب تطوير تقنيات إعادة تدوير متقدمة للحفاظ على جودة البوليمرات بعد كل دورة تدوير [16]. لذا، يُوصى بدمج نسب محددة من المواد الخام أو استخدام مضافات كيميائية لتحسين أداء المواد المُعاد تدويرها، مما يسهم في تعزيز كفاءة عمليات التصنيع المستدام.



المراجـــــــع

[1]: مجلة علوم البحار والتقنيات البيئية مجلد1 العدد 2ديسمبر-2015ليبيا.

[2] : Kalfoglu . N.K (1982).polymer science. 20:1259.

[3]: E. LIÇO J. MARKU 1 E CHATZHITHEODORIDIS 2014. Physico-mechanical properties changes in virgin and recycled polyethylene fibers during recycling process. Scientific paper UDC: 678.547.004.8. ZAŠTITA MATERIJALA 55 broj 4.

[4]: الهزازي، عمر بن عبد الله، (2009)، كتاب كيمياء البوليمرات.

[5]: Ragaert, K., Delva, L., & Van Geem, K. (2020). "Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste". *Waste Management*, 119, 694-706.

[6]: الهادي، محمد فكري، (2011) ، أساسيات كيمياء البوليمرات والغروانيات .

[7]: https://www.topacademy-dz.com/Courses/ReadCourse/8/29/4743
تاريخ الزيارة 07/11/2022.

[8] ; Keller, A. (1957), "A Note on Single Crystals in Polymers - Evidence for A Folded Chain Configuration", Philosophical Magazine, vol. 2, no. 21, pp. 1171-1175.

[9] :Billmer,W. and Fred, J. (1984). Textbook of polymer science: 3rd Ed, pp. 478.

[10]: الرفاعي، جمال والسويلم، فارس (2011) كتاب البوليمرات.

[11]: Lagaron, J. M., Dixon, N. M., Reed, W., Pastor, J. M., & Kip, B. J. (1999), "Morphological characterisation of the crystalline structure of cold-drawn HDPE used as a model material for the environmental stress cracking (ESC) phenomenon", Polymer, vol. 40, pp. 2569-2586.

[12]: Stadler, F. J., Kaschta, J., & Muenstedt, H. (2005), "Dynamic-mechanical behavior of polyethylenes and ethene-/alpha-olefin-co-polymers. Part I. alpha '-relaxation", Polymer, vol. 46, no. 23, pp. 10311-10320.



[13]: Alam, O., et al. (2021). "Degradation mechanisms of polyolefins during multiple recycling cycles: Molecular weight distribution and thermal properties". *Polymer Degradation and Stability*,191,109662.

[14]: Singh, N., et al. (2022). "Correlation between melt flow index and mechanical properties of recycled polypropylene blends". *Journal of Applied PolymerScience*,139(18),52089.

[15]: Cruz, R.M.S., et al. (2023). "Stabilization of recycled polyolefins through additive technology: A review". *Resources, Conservation & Recycling Advances*, 17,200123.

[16]: ISO 1133-2:2021 "Plastics — Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics — Part 2: Method for materials sensitive to time-temperature history"